AUS DEM RÖNTGENINSTITUT DER UNIVERSITÄT BERN

(Direktor: Prof. Dr. A. Zuppinger)

Arbeit unter Leitung von Pd. Dr. W. Minder.

Ueber den Verlauf der Strahlenhydrolyse von Halogenderivaten und Aceton

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung
der Würde eines Doctor medicinæ
der Universität Bern

vorgelegt von

Hedwig Terrier-Haberthür

aus Genf

Multi-Office Machtzum
Lausanne
1956

AUS DEM RÖNTGENINSTITUT DER UNIVERSITÄT BERN

(Direktor: Prof. Dr. A. Zuppinger)

Arbeit unter Leitung von Pd. Dr. W. Minder.

Ueber den Verlauf der Strahlenhydrolyse von Halogenderivaten und Aceton

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung
der Würde eines Doctor medicinæ
der Universität Bern

vorgelegt von

Hedwig Terrier-Haberthür

aus Genf

Multi-Office Machtzum
Lausanne
1956

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von der medizinischen Fakultät der Universität Bern auf Antrag von Herrn Prof. A. Zuppinger *und Herrn* Pd. W. Minder *zum Druck als Dissertation genehmigt.*

Bern, den 13. Juli 1955.

Der Dekan:
Prof. Dr. B. Walthard

UEBER DEN VERLAUF DER STRAHLENHYDROLYSE VON HALOGENDERIVATEN UND ACETON.

1. Einleitung und Problemstellung.

Die Verwendung von Röntgenstrahlen in Diagnostik und Therapie, ferner die ständig wachsende Anwendung von radioaktiven Stoffen, aber zusätzlich auch Gründe noch höherer Bedeutung bedingen es, dass dem Wirkungsmechanismus ionisierender Strahlungen auf biologische Systeme im allgemeinen und auf den Menschen im besondern eine zunehmend höhere Bedeutung zukommt. Der Wissenschaftszweig, der sich mit diesen besondern Problemen der Strahlenwirkungen auf biologische Systeme beschäftigt, die Strahlenbiologie, ist deshalb in ständigem Wachstum begriffen. Es sind in den letzten etwa 25 Jahren, seit es möglich gemacht worden ist, die Strahlungen sinnvoll und auch reproduzierbar zu messen und damit zu dosieren, sehr zahlreiche Arbeiten publiziert worden, die entweder eine Gesamtreaktion eines Gesamtorganismus, wie z. B. den Strahlentod, oder aber eine Gesamtreaktion eines Organes, wie z. B. die Aenderung der Topographie eines Gewebes nach Bestrahlung, oder aber schliesslich auch Teilreaktionen an Organen oder Geweben, wie Aenderungen der Kernteilungsrate oder des Mitosebildes in Abhängigkeit von der Strahlendosis oder von andern Variablen untersuchten.

Als allgemeine Ergebnisse ergaben sich zunächst die folgenden Tatsachen :

1) - Eine messbare oder auszählbare Strahlenwirkung steigt mit steigender Strahlendosis, zum mindesten in gewissen Grenzen, stetig an.

2) - Der Verlauf der Strahlenwirkung in Abhängigkeit von der Strahlendosis, die sog. Dosiswirkungskurve kann durch relativ einfache formale mathematische Funktionen dargestellt werden.

3) - In weiten Grenzen besteht Unabhängigkeit des quantitativen Ausmasses der Strahlenreaktion von der Qualität der Strahlung, falls sowohl für die Strahlendosis als auch für die Reaktion des bestrahlten Objektes verlässliche Messwerte erhalten werden können. Dies ist in extremen Fällen nicht leicht realisierbar.

4) - Sehr zahlreiche biologische Objekte zeigen eine Intensitätsabhängigkeit der Strahlenreaktion (sog. Zeitfaktor). Es ist somit die beobachtete Strahlenveränderung neben einer Dosisfunktion zum mindesten zusätzlich sicher noch eine Zeitfunktion.

5) - Ohne Zweifel sind die bei den Schwächungsvorgängen gebildeten Photo-und Comptonelektronen und die durch sie im durchstrahlten Substrat bewirkten Sekundärelektronen, und deren Energieabbau durch Ionisationen und Anregungen, die primären Ursachen der biologischen Strahlenveränderungen, welcherart dieselben auch in Erscheinung treten.

6) - Zwischen Ursache und Wirkung, d. h. zwischen den Schwächungsvorgängen und den dabei auftretenden physikalischen Primäreffekten und den beobachtbaren und eventuell messbaren Strahlenreaktionen liegt ein meist sehr langer Weg, sowohl bezüglich der stofflichen Umsätze als auch zeitlich (sog. Latenzzeit).

7) - Verschiedene biologische Systeme reagieren auf dieselbe Ursache auf ganz verschiedene Art (soweit dieselbe als solche feststellbar ist) und damit offenbar auch auf verschiedenen Wegen. Diese differenten Ausdrucksarten sind offensichtlich Systembedingt und stellen den für das betreffende System wahrscheinlichsten oder auffälligsten Ausdruck seine Re-Aktion (Gegenwirkung) dar.

8) - In einem komplizierten System laufen nebeneinander und gleichzeitig eine ganze Serie von Reaktionsketten ab, die sich unter Umständen gegenseitig beeinflussen. Dies gilt besonders für höher organisierte biologische Systeme.

Die Hauptaufgabe der heutigen Strahlenbiologie besteht ohne Zweifel in der Aufklärung des Reaktionsweges zwischen Bestrahlung und manifester Strahlenwirkung. Es ist dies nicht nur von rein medizinischem Interesse sondern von allgemein biologischer Bedeutung und würde einen Einblick in das Geschehen der lebenden Zelle geben.

Da der physikalische Primärvorgang sicher überall derselbe ist, ist die Annahme nahe, dass auch die erste auf den physikalischen Primärvorgang folgende Reaktionsgruppe grundsätzlich gleicher Natur sein muss, wenn man die grundsätzlich ähnliche chemische Struktur aller biologischen Systeme in Betracht zieht. Diese erste Reaktion wird als der biologische Primärvorgang bezeichnet. Könnte man ihn erfassen, so wäre es wahrscheinlich möglich, die weiteren Reaktionsketten zum mindesten teilweise abzuleiten.

Zur Aufklärung des biologischen Primärvorganges sind exakte experimentelle Untersuchungen nötig, vorallem sind dabei zunächst die Beziehungen zwischen Strahlendosis und Strahlenwirkung abzuklären und nach Gesetzmässigkeiten zu prüfen. Alle bisher angestellten Untersuchungen, auf die noch näher eingegangen wird, haben Kurven ergeben, wie sie nach den Gesetzen der Reaktionskinetik verlaufen (W. Minder (9 und 10)) :

1) - Wird ein System A durch die Bestrahlung zu einem System X, so steigt X proportional mit der Strahlendosis an.

Es ist : $X = a \cdot D$

wobei D die Dosis und a den Proportionalitätsfaktor bedeuten. Siehe Kurve 1 Abb. 1.

2) - Wird ein System A zu einem System B umgewandelt, das der Beobachtung entgeht und von selbst zu dem beobachteten System X übergeht, so ergeben sich folgende Beziehungen zwischen der Wirkung und der Dosis :

$$B = a \cdot D = A\, J \cdot t$$

wobei J die Intensität und t die Zeit bedeuten.

$$B_{(t)} = a \cdot J \cdot t - b \cdot X$$

$$X = \frac{k_1}{k_2} J \cdot (k_2 + (1-e)^{-k_1 t})$$

Siehe Kurve 2 Abb. 1.

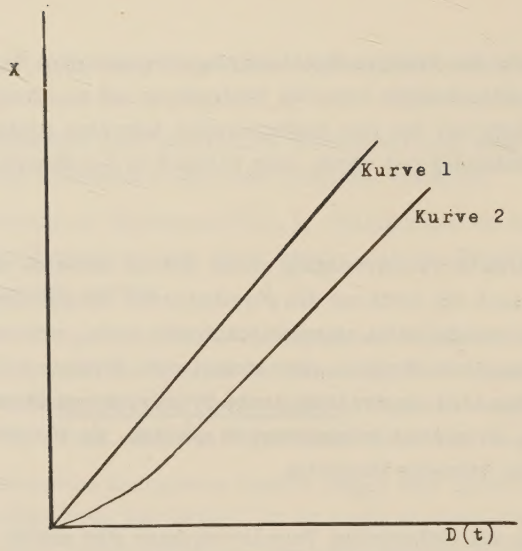


Abb. 1 : Abhängigkeit der Strahlenwirkung von der Dosis bei einfachen chemischen Systemen.

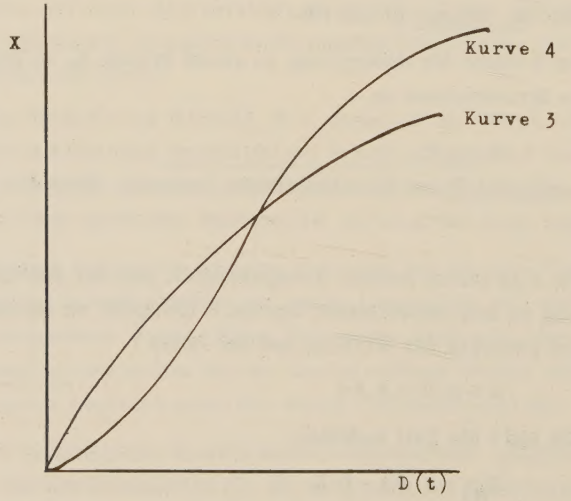


Abb. 2 : Abhängigkeit der Strahlenwirkung von der Dosis bei komplizierten chemischen Systemen.

3) - Wird ein System A zu einem System X, dessen Entstehung durch eine andere Substanz gehemmt werden kann, oder dessen Bildung reversibel ist, so gelten folgende Beziehungen :

$$A \rightleftarrows X : \frac{dx}{dt} = J \cdot (a - bx)$$

$$X = \frac{a}{b} (1 - e^{- bJt})$$

Siehe Kurve 3 Abb. 2.

Es kann grundsätzlich auch die Möglichkeit einer Kombination zwischen 2) und 3) bestehen. Dies führt zu folgenden Beziehungen :

$$A \rightleftarrows B \rightarrow X$$

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \cdot \frac{a}{b} \cdot (1 - e^{- bJt}) - K_2 X$$

Siehe Kurve 4 Abb. 2.

Mehr als 3- gliedrige Reaktionen ändern, wie rechnerisch gezeigt werden kann, am grundsätzlichen Charakter der obgenannten Verläufe nichts.

Die Untersuchungen an biologischen Objekten zeigen immer Kurven vom Charakter 3 oder 4, da hier eben viele Reaktionen ineinander spielen.

Einen tiefern Einblick in den Wirkungsmechanismus ist dadurch zu bekommen, dass einfache chemische Systeme bestrahlt werden. Solche "Modelle" sollen wenn möglich nur eine Reaktion aufweisen. Ist man dabei auch scheinbar weit vom biologischen Objekt entfernt, so kann doch durch viele Modellbestrahlungen der grundsätzliche Charakter der Primärreaktionen aufgeklärt werden und damit werden Rückschlüsse auf die Reaktionen am biologischen Objekt möglich, da diese, wenn auch viel komplizierter, sicher nicht grundsätzlich anderer Art sein können. Bei solchen Versuchen ist es von grosser Wichtigkeit, dass die Wirkung sehr genau gemessen werden kann, denn die Veränderungen sind meist sehr klein.

Derartige Modellversuche sind schon recht zahlreich sowohl hier als auch anderswo ausgeführt worden :

In den Versuchen von H. Fricke und St. Morse (3) konnte gezeigt werden, dass für die Oxydation von Ferrosulfat zu Ferrisulfat in wässeriger Lösung bis zur vollständigen Oxydation ein linearer Zusammenhang zwischen Dosis und umgesetzter Menge Ferroionen besteht, ferner dass die Zahl der durch die Strahlung oxydierten Ferroionen von der Konzentration weitgehend unabhängig ist.

Die Arbeit von A. Liechti, W. Minder und F. Wegmüller (7) bewies, dass Linearität und Konzentrationsunabhängigkeit sogar in den Grenzen von m/5 bis m/25000 bestehen. Diese Konzentrationsunabhängigkeit bestätigt die Vermutung von O. Risse (12), wonach z. B. die Oxydation vom Ferroion durch kurzwellige Strahlen nicht an diesem wirkt, sondern auf dem Umweg über das Lösungsmittel erfolgt.

F. Wegmüller (14) untersuchte die Wirkung von Röntgenstrahlen auf Aethylenbromid und konnte zeigen, dass die Bromwasserstoffbildung überhaupt nur in Gegenwart von Wasser vor sich hergeht.

In einer Reihe von Untersuchungen an einfachen Halogenverbindungen konnten K. Estermann (1), H. Minder (8) und H. Ritter (13) erstmals zeigen, dass die Verbindungen in wässeriger Lösung unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen Halogenwasserstoff abspalten, d. h. hydrolysiert werden. Dabei fand sich ein annähernd linearer Anstieg des gebildeten Halogenwasserstoffes mit der aufgewendeten Röntgenstrahlendosis. Auch hier bestand eine weitgehende Konzentrationsunabhängigkeit. Dagegen schien die Anzahl der Halogensubstituenten für das Ausmass der Strahlenhydrolyse von Bedeutung, da z. B. Dichlorbenzol ungefähr den doppelten Strahleneffekt wie Monochlorbenzol ergab, dagegen Hexachlorbenzol nur eine ganz unsichere Strahlenhydrolyse aufwies. Neben den Halogenatomen scheint also das H-Atom für das Ausmass der Strahlenhydrolyse von besonderer Wichtigkeit, da es wahrscheinlich für die Bildung des Halogenwasserstoffes einen wesentlichen Baustein bildet.

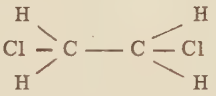
Aehnlich wie F. Wegmüller (14) konstatierte auch A. Mullis (11), dass Benzolderivate nur in Gegenwart von Wasser, nicht aber von Aether durch strahlen hydrolysiert werden. Substanzen in fester Form oder frei von Wasser führten ebenfalls zu keiner Hydrolyse.

Das Wasser hat bei der Strahlenwirkung eine zentrale Stellung und scheint der Ort des Primären Angriffspunktes der Strahlung zu sein. Die Annahme, dass die Energie durch Diffusion, nicht durch Schwingung an die gelösten Moleküle herangebracht wird, ist nahe, da ja in fester Form keine Wirkung festzustellen ist. R. Feller (2) untersuchte deshalb in der Folge die Temperaturabhängigkeit der Strahlenwirkung an einfachen Halogenverbindungen des Benzols, konnte aber bei einem Temperaturintervall von 30 Grad keine Aenderung der Reaktion feststellen.

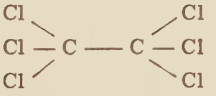
Die vorliegende Arbeit ist als Teil und Fortsetzung der bisherigen Untersuchungen an Halogenderivaten zu betrachten. Zusätzlich wird in ähnlicher Weise Aceton auf eine Strahlenwirkung hin untersucht.

Es wurde mit folgenden Substanzen gearbeitet :

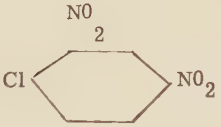
1.) Dichloraethan $C_2H_4Cl_2$.



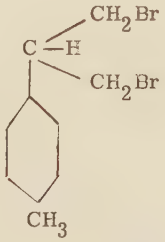
2.) Hexachloraethan C_2Cl_6



3.) Dinitrochlorbenzol $C_6H_3ClN_2O_4$

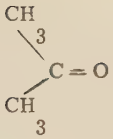


4.) 2-Bromcymol $C_{10}H_{14}Br_2$



5.) Propylbromid C_3H_7Br $BrCH_2 - CH_2 - CH_3$

6.) Aceton C_3H_6O



Durch die vorligende Arbeit sollten vorallem die folgenden Fragen beantwortet werden :

1) - Sind die obgenannten organischen Halogenverbindungen durch Röntgenstrahlen im Sinne einer Bildung von Halogenwasserstoff zersetzbar (hydrolysierbar) ?

2) - Ist bei Bestrahlung von Aceton eine Bildung eines Elektrolyten vorhanden ?

3) - Welches sind die qualitativen Verläufe der Dosiswirkungskurven, und wie gross ist das quantitative Ausmass der auftretenden Reaktionen ?

4) - Weiter ist die Konzentrationsabhängigkeit einiger Strahlenreaktionen zu prüfen.

5) - Welches ist das Ausmass der Strahlenhydrolyse mit Halogen vollständig abgesättigter Verbindung Hexachloraethan im Vergleich zu Dichloraethan.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHSMETHODE.

Von den bekannten Methoden der quantitativen Analyse zur Bestimmung der Reaktionsprodukte der Strahlenhydrolyse eignete sich am besten die Messung der Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit; bestehen doch gegenüber andern, früher angewandten Methoden wesentliche Vorteile. Bei sorgfältiger Arbeitsweise bleibt die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Messung auch über einige Grössenordnungen hinaus dieselbe. Es können deshalb auch bei absolut kleinem Effekt noch Unterschiede von wenigen Prozenten erfasst werden. Anderseits bleibt die Genauigkeit der Messung ebenfalls bei Bestrahlen mit grossen Dosen bestehen Schliesslich wird bei dieser Methode auch die Bedingung einer schnell durchgeführten Messung erfüllt, was bei der Kleinheit der gebildeten Stoffmengen (Grössenordnung von ungefähr 10^{-6}Mol 1) und der damit verbundenen Gefahr der Verunreinigung von aussen von grösster Wichtigkeit ist

Vorausstezung einer genauen Messung des Strahleneffektes aber ist eine äusserst hohe Reinheit der zu untersuchenden Substanz. Da diese eine wässerige Lösung des untersuchten Stoffes darstellte, musste als erste Vorbedingung,

genügend reines Leitfähigkeitswasser hergestellt werden, das praktisch keine Elektrolyte mehr enthielt und mindestens einen Widerstand von 500- 600 000 Ohm aufwies. Dies wurde nach mehrmaliger Destillation des gewöhnlichen Leitungswassers erreicht. Zu diesem Zwecke standen uns drei Apparate zur Verfügung : Zuerst wurde das Wasser in einem elektrisch betriebenen, kontinuierlichen Destillationsapparat aus Duranglas gereinigt, wobei ein Widerstand von ungefähr 150 000 Ohm/cm erzielt werden konnte. Ein zweiter Apparat, ebenfalls aus Duranglas lieferte in einer weiteren Destillation bereits einen spezifischen Widerstand von ungefähr 400 000 Ohm/cm. Nach weiteren, mehrfachen Destillationen in einem 200ccm fassenden Quarzdestillationsapparat wurde schliesslich der erwünschte Widerstand erreicht.

Um eine Verunreinigung der Lösungen sicher zu vermeiden, wurden nur Gefässe aus Quarz verwendet, da frühere Arbeiten ergaben, dass der Widerstand von Lösungen in Jenaerglas sich schon in kurzer Zeit veränderte.

Scheidetrichter, Pipetten, Bestrahlungsgefässe wurden vor Gebrauch mit destilliertem Wasser mehrmals ausgespült, bis die Spülflüssigkeit einen genügend hohen Widerstand aufwies, auch nach Gebrauch zwei Mal mit Leitfähigkeitswasser gereinigt und bis zur nächsten Verwendung im Trockenschrank belassen.

Zur Herstellung der Versuchslösungen mussten sämtliche Substanzen ausser dem Aceton mit Leitfähigkeitswasser mehrmals gereinigt werden. Zeigten doch die Widerstandswerte ihrer Lösungen trotz ihrer an sich hohen Reinheit (puriss. pro analysi) so niedrige Werte, dass diese für die Bestrahlung nicht in Frage kommen konnten. Zu diesem Zwecke stand uns ein Quarzscheidetrichter zur Verfügung. Nach ca 10-15 minutigem, intensivem Ausschütteln mit ungefähr 200 ccm Leitfähigkeitswasser wurde der Quarzkolben bis zur völligen Trennung der gesättigten Lösung von der überflüssigen Substanz stehengelassen, anschliessend die Lösung in eine bereitstehende Quartzschale abgelassen und deren Widerstand gemessen. Durch solches 3-4 maliges Ausschütteln der Substanz konnten die Verunreinigungen entfernt werden.

Mit Ausnahme der Konzentrationsversuche wurde immer mit gesättigten Lösungen gearbeitet, und zwar wurden jeweils genau 20 ccm der Lösung in der gleichen Quarzschale bestrahlt. Eine entsprechende Menge machte sämtliche Operationen mit Ausnahme der Bestrahlung mit und diente als Kontrolle. Ihre Leitfähigkeit wurde am Anfang und am Schluss des eigentlichen Versuches gemessen.

Die Bestrahlung erfolgte mit einem Philipskontaktapparat, der bei einer Röhrenspannung von 50 KV und einem Röhrenstrom von 2 MA eine Oberflächenintensität von 6 900 r/Min. lieferte.

Nach den Messungen von F. L. Lamerton (6), auf die hier nicht eingegangen wird, ergibt sich bei einem Röhrenabstand von 2 mm bei 20 ccm Inhalt des Bestrahlungsgefässes eine integrierte Strahlenintensität von 2675 r/Min über der Lösung.

Die Leitfähigkeiten wurden durch eine Messbrücke "Philoskop" in Verbindung mit zwei fest in Glas eingeschmolzenen Platinelektroden gemessen, welche die Ablesung des Widerstandes in den Grenzen zwischen 0,1-10 000 000 Ohm gestattete. Dabei konnte noch eine Widerstandsänderung von 1 % sicher erfasst werden. Als Spannungsquelle diente ein Wechselspannungs-Generator von 1 000 Hz und 3 V.

Bei jedem Versuch wurden drei Messungen ausgeführt und daraus deren Mittelwert berechnet.

Aus dem erhaltenen Widerstand W konnte die spezifische Leitfähigkeit K nach folgender Formel berechnet werden :

$$K = \frac{C}{W}$$

wobei C die Widerstandskapazität des Messystems bedeutet und beim verwendeten System 1,45 betrug.

Von besonderem Interesse war es, aus der erhaltenen spezifischen Leitfähigkeit die Konzentration des gebildeten Halogenwasserstoffes zu bestimmen. Die zu diesem Zwecke von F. Kohlrausch (5) gemachten Berechnungen sollen hier nur kurz gestreift werden. Es ist die Leitfähigkeit der Konzentration der gelösten Substanz proportional, wenn es sich um verdünnte Lösungen stark dissozierter Elektrolyte handelt. Dabei besteht die Leitfähigkeit aus den Jonenbeweglichkeiten von Kathion und Anion. Bei völliger Dissoziation der Elektrolyte ist die spezifische Leitfähigkeit gleich dem Produkt aus der Konzentration und der Summe der Jonenbeweglichkeiten.

$$\varkappa = \eta \cdot (\lambda_A + \lambda_K)$$

wobei λ_A und λ_K die Jonenbeweglichkeit des Anions bezw. des Kathions bedeuten.

Folglich ist : $$\eta = \frac{\varkappa}{\lambda_A + \lambda_K}$$

Bei genauen Messungen in sehr hohen Verdünnungen muss die spezifische Leitfähigkeit des Wassers vom gemessenen Wert subtrahiert werden, so dass man zu folgender Formel gelangt :

$$\eta = \frac{\varkappa - \varkappa_0}{\lambda_A + \lambda_K}$$

Dabei können die Jonenbeweglichkeiten aus entsprechenden Tabellen abgelesen werden. Sie Betragen z. B. für H λ_K = 315 und für Cl λ_A = 65, 5.

BESPRECHUNG DER VERSUCHSRESULTATE.

A. - Die Strahlenhydrolyse von Dichloraethan.

Entsprechend der Aufgabe der vorliegenden Arbeit wurde Dichloraethan als gesättigte Lösung mit steigenden Dosen der Bestrahlung unterworfen, die Aenderung der spezifischen Leitfähigkeit gemessen und daraus die Menge des gebildeten Halogenwasserstoffes berechnet.

Da Dichloraethan, wie Voruntersuchungen ergaben, ziemlich viel freien Chlorwasserstoff enthielt, erreichten die Lösungen erst nach wiederholten Auswaschungen einen Widerstand von ungefähr 400 000 Ohm. Doch blieben sie dann ziemlich stabil, so dass keine wesentlichen Unterschiede in den verwendeten Ausgangslösungen vorhanden waren.

Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst und in Abbildung 3 graphisch dargestellt.

Nach der Bestrahlung wurden jeweils 3 Bestimmungen des Widerstandes vorgenommen und deren Mittelwert berechnet. Einfachheitshalber wurde nur dieser in der Tabelle wiedergegeben.

Der Strahleneffekt zeigt einen gesetzmässigen Verlauf; und zwar erfolgt mit der Strahlendosis ein stetiger Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit, bewirkt durch eine entsprechende Zunahme des gebildeten Chlorwasserstoffes.

Tabelle 1 : Aenderung der spezifischen Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung von Röntgenstrahlen.

Dosis in r approxim.	spez. L. f. k. unbestr.	spez. L. f. k. bestr.	Differenz	Konz. HCL 10^{-6} Mol/1	HCl/Dosis 10^{-12} Mol/1 ccm
2 700	1.78	3,45	1.67	4.39	1.62
2 700	1.78	3.45	1.67	4.39	1.62
6 800	1.69	6,4	4.71	12.39	1.82
6.800	3.28	7.64	4.36	11.47	1.68
13 500	2.0	10.15	8.15	21.45	1.58
13 500	1.91	10.3	8.39	22.0	1.62
27 000	2.0	16.7	14.7	38.68	1.43
27 000	1.79	16.05	14.26	37.5	1.39
41 000	3.8	29,8	26.0	68.4	1.66
41 000	1.8	26.5	24.7	65.0	1.58
				Mittel :	1.60

Das Verhältnis des pro Dosiseinheit gebildeten Chlorwasserstoffes ist annähernd konstant, und zwar werden durch 1 r Röntgenstrahlen durchschnittlich $1,6\ 10^{-12}$ Mol/ccm Chlorwasserstoff gebildet. Es ist erlaubt, den Kurvenverlauf der Abb. als direkte Strahlenreaktion nach der Theorie von W. Minder anzusprechen.

In der folgenden Versuchsreihe wurde die Frage der Konzentrationsabhängigkeit der Halogenwasserstoffbildung behandelt.

Die Substanz wurde als gesättigte Lösung und in den Verdünnungen von 1:2, 1:6, 1:11, 1:20, 1:50, 1:100 der Bestrahlung untervorfen, wobei jeweils genau 20 ccm mit der gleichen Dosis, nämlich mit 27 000 r bestrahlt wurden. Anschliessend erfolgten die Messungen der spezifischen Leitfähigkeit in der üblichen Weise.

Nach den Angaben von Beilstein beträgt die Löslichkeit der Substanz bei 20^{o} $5,45\ 10^{-12}$ Mol/1. Die Resultate sind in Tabelle 2 und in Abb. 4 wiedergegeben. Es ergibt sich für die gesättigte Lösung bis zur Verdünnung von 1:6,

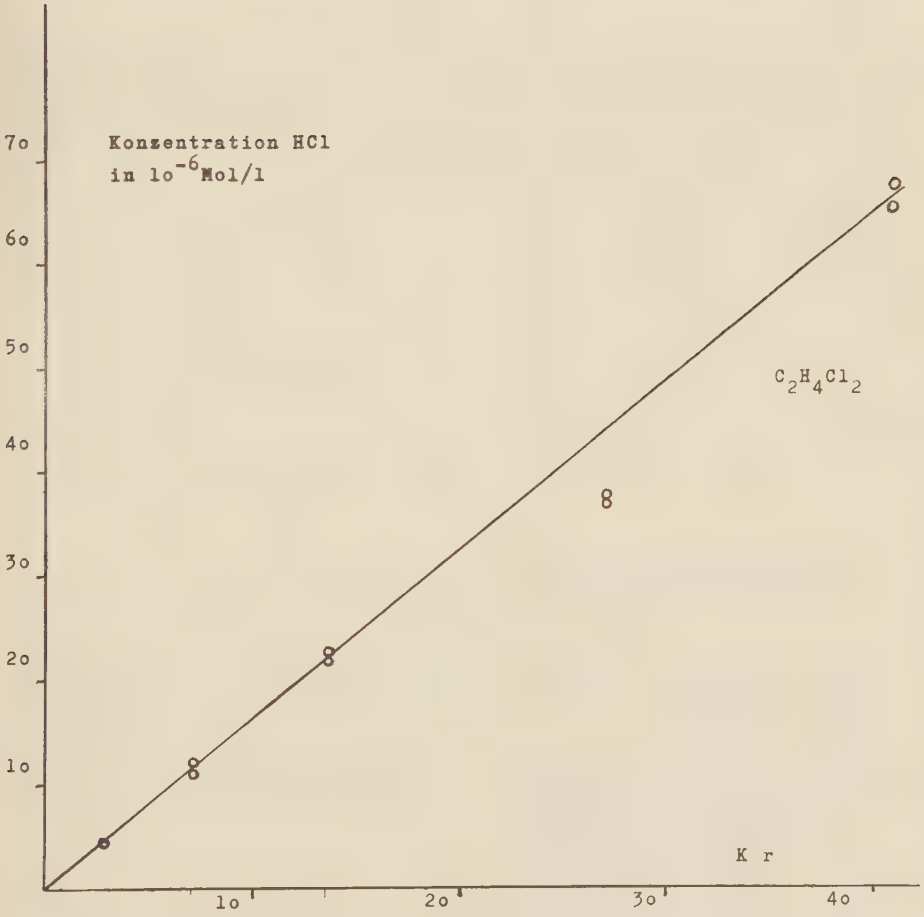


Abb. 3 : Bildung von Chlorwasserstoff bei Bestrahlung von Dichloraethan in wässeriger Lösung.

d. h. bis zu $9.07\ 10^{-3}$ Mol/1, ein annähernd gleicher Strahleneffekt, während bei höhern Verdünnungen eine abnehmend geringere Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit besteht.

Tabelle 2 : Verdünnungsreihe des Dichloraethans mit 27 000 r bestrahlt.

Verdünnung	Konzentr. $C_2H_4Cl_2$ Mol/1	spez. L. f. k. unbestr.	spez. L. f. k. bestr.	Differenz	Konz. HCl 10^{-6} Mol/1
gesättigt	$5.45\ 10^{-2}$	2,0	16,7	14,7	38,0
gesättigt	$5,45\ 10^{-2}$	1,79	16.05	14.26	37,5
1:2	$2,72\ 10^{-3}$	1,623	16.08	14,457	38.05
1:6	$9,07\ 10^{-3}$	1,57	15.7	14.13	37.18
1:11	$4.96\ 10^{-3}$	1.57	12.34	10.77	28.33
1:20	$2.72\ 10^{-3}$	1.57	9.25	7.68	20.21
1:50	$1.09\ 10^{-3}$	1.57	8.62	7.05	18.5
1:100	$4.45\ 10^{-4}$	1.894	5.9	4.00	10.5

B. - Die Strahlenhydrolyse von Hexachloraethan.

Um einen bessern Einblick in den Reaktionsmechanismus des Strahleneffektes zu gewinnen, wurde neben Dichloraethan auch die Wirkung der Röntgenstrahlung auf Hexachloraethan geprüft. Nach den Untersuchungen von Mullis trat bei der Bestrahlung von Hexachlorbenzol keine Strahlenhydrolyse auf, während Monochlorbenzol und Dichlorbenzol eine gesetzmässige Strahlenhydrolyse zeigten, indem der gebildete Chlorwasserstoff beim Dichlorbenzol ziemlich genau doppelt so gross war wie beim Monochlorbenzol.

Aehnlich wie beim Dichloraethan wurde eine gesättigte Lösung von Hexachloraethan verschieden hohen Röntgenstrahlendosen ausgesetzt.

Da die Substanz in ziemlich reiner Form vorhanden war, erreichte der Widerstand bereits nach einer Auswaschung den gewünschten Wert von ungefähr 400 000 Ohm. Wie Voruntersuchungen, auf die hier nicht eingegangen wird, zeigten, trat auch keine nennenswerte, spontane Hydrolyse auf.

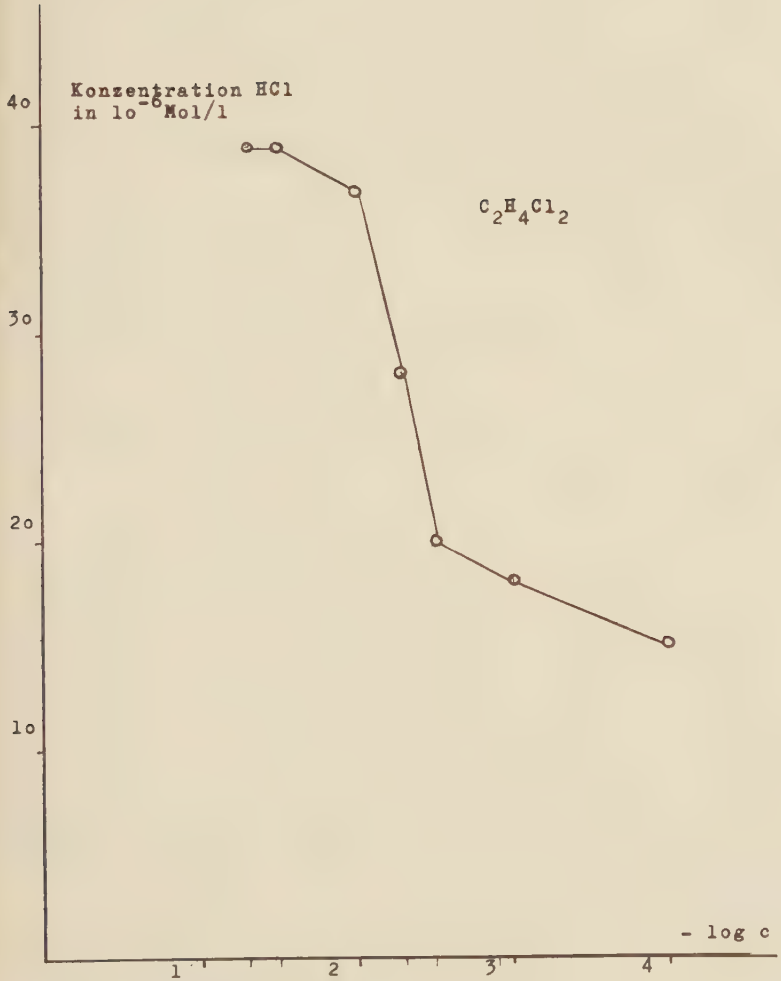


Abb. 4 : Strahlenwirkung auf Dichloraethan in Abhängigkeit von der Konzentration der bestrahlten wässerigen Lösung.

Die Versuchsresultate sind in Tabelle 3 wiedergegeben und in Abb. 5 graphisch dargestellt. Abgesehen vom viel kleineren Effekt liegen hier ganz analoge Verhältnisse wie beim Dichloraethan vor. Der Anstieg erfolgt mit steigender Strahlendosis ungefähr linear, wobei durchschnittlich pro 1 r Röntgenstrahlendosis 0,108 10^{-12} Mol/ccm Halogenwasserstoff gebildet werden, d.h. rund 15 Mal weniger als beim Dichloraethan.

Tabelle 3 : Aenderung der spezifischen Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung von Hexachloraethan durch Einwirkung von Röntgenstrahlen.

Dosis in r approxim	spez. L.f.k. unbestr.	spez. L.f.k. bestr.	Differenz	Konz HCl 10^{-6}Mol/1	HCl/Dosis 10^{-12} Mol/1 ccm
1 400	1.67	1.68	0.01	0.026	0.0185
2 700	1.67	1.75	0.08	0.21	0.077
2 700	1.59	1.67	0.07	0.20	0.074
6 800	1.67	1.99	0.32	0.84	0.123
6 800	1.59	1.79	0.20	0.52	0.076
6 800	1.64	1.963	0.323	0.85	0.123
13 500	1.64	2.30	0.65	1.70	0.126
13 500	1.66	2.30	0.64	1.68	0.124
13 500	2.9	3.63	0.67	1.76	0.128
27 000	1.56	2.90	1.34	3.52	0.13
27 000	1.59	2.82	1.23	3.24	0.12
27 000	1.67	2.94	1.27	3.34	0.123
41 000	2.11	4.31	2.19	5.77	0.14
41 000	2.11	4.23	2.15	5.60	0.136
				Mittel :	0.108

C. - Die Strahlenhydrolyse von Propylbromid.

Die Strahlenhydrolyse von Propylbromid wurde bereits von H. Ritter untersucht und mit steigender Strahlendosis eine deutliche Leitfähigkeitszunahme festgestellt, ohne jedoch weitere Auswertungen zu machen.

Wie Voruntersuchungen zeigten, wies Propylbromid eine ziemlich starke spontane Hydrolyse auf, wobei die spezifische Leitfähigkeit spontan innerhalb zweier Stunden von 3,83 auf 19.15 cm anstieg, was einer Bromwasserstoffbildung von 40,3

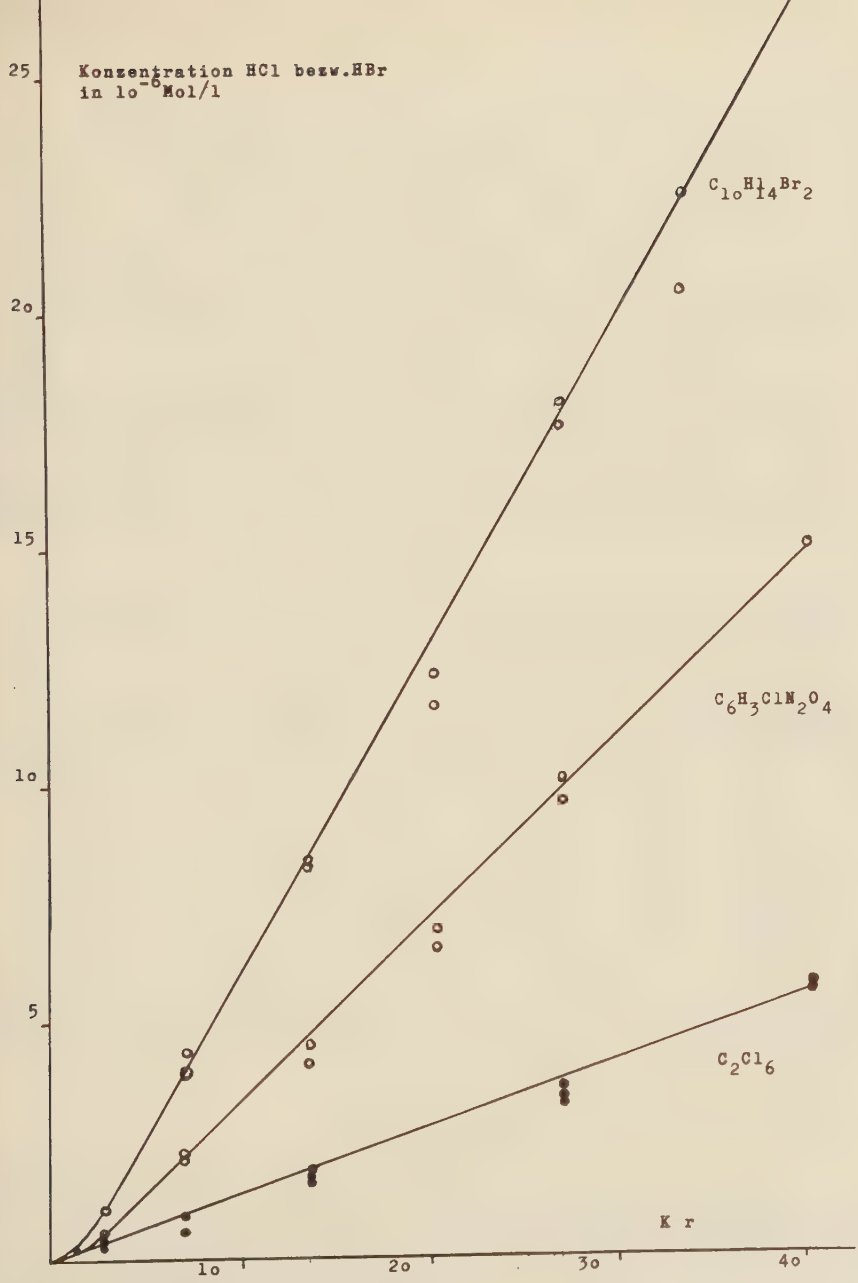


Abb. 5: Bildung von Chlorwasserstoff, bezw. Bromwasserstoff bei Bestrahlung von Hexachloraethan, Dinitrochlorbenzol, 2-Bromcymol in wässeriger Lösung.

10^{-6} Mol/1 entspricht. Trotz mehrmaligen Auswaschens konnten deshalb nicht höhere Werte als bis zu 100 000 - 200 000 Ohm erreicht werden.

Die Bestrahlung erfolgte auch hier in der üblichen Weise, indem eine gesättigte Lösung der Wirkung steigender Strahlendosen unterworfen wurden.

Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammengefasst und in Abb. 7 graphisch dargestellt. Jedoch sind diese wegen der spontanen Hydrolyse nur beschränkt verwertbar. Immerhin erfolgt auch hier ein stetiger Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit, der annähernd proportional der Strahlenmenge verläuft. Das Verhältnis des pro Dosiseinheit gebildeten Bromwasserstoffes ist ziemlich konstant und beträgt im Mittel 1,26 10^{-12} Mol Bromwasserstoff.

Tabelle 4 : Aenderung der spezifischen Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung von Propylbromid durch Einwirkung von Röntgenstrahlen.

Dosis in r approxim.	spez. L. f. k. unbestrahlt	spez. L. f. k. bestrahlt	Differenz	Konz. HBr 10^{-6} Mol/1	BHr/Dosis 10^{-12} Mol/1 ccm.
2 700	5.22	6.53	1.31	3.44	1.27
6 800	2.07	5.75	3.68	9.68	1.42
13 500	3.93	11.1	7.17	18.8	1.38
20 300	3.14	11.3	8.16	21.4	1.05
27 000	2.87	15.7	12.83	33.7	1.25
27 000	4.4	17.2	12.80	33.6	1.24
				Mittel :	1.26

D. - Die Strahlenhydrolyse von Dinitrochlorbenzol.

Diese Substanz liegt bei gewöhnlicher Temperatur in fester Phase vor. Trotzdem gelang es, durch zweimaliges Auswaschen im Scheidetrichter, die darin vorhandene freie Salzsäure genügend quantitativ wegzubringen, so dass auch hier das Vorgehen bei der Herstellung der Versuchslösungen analog den vorhergehenden Substanzen war.

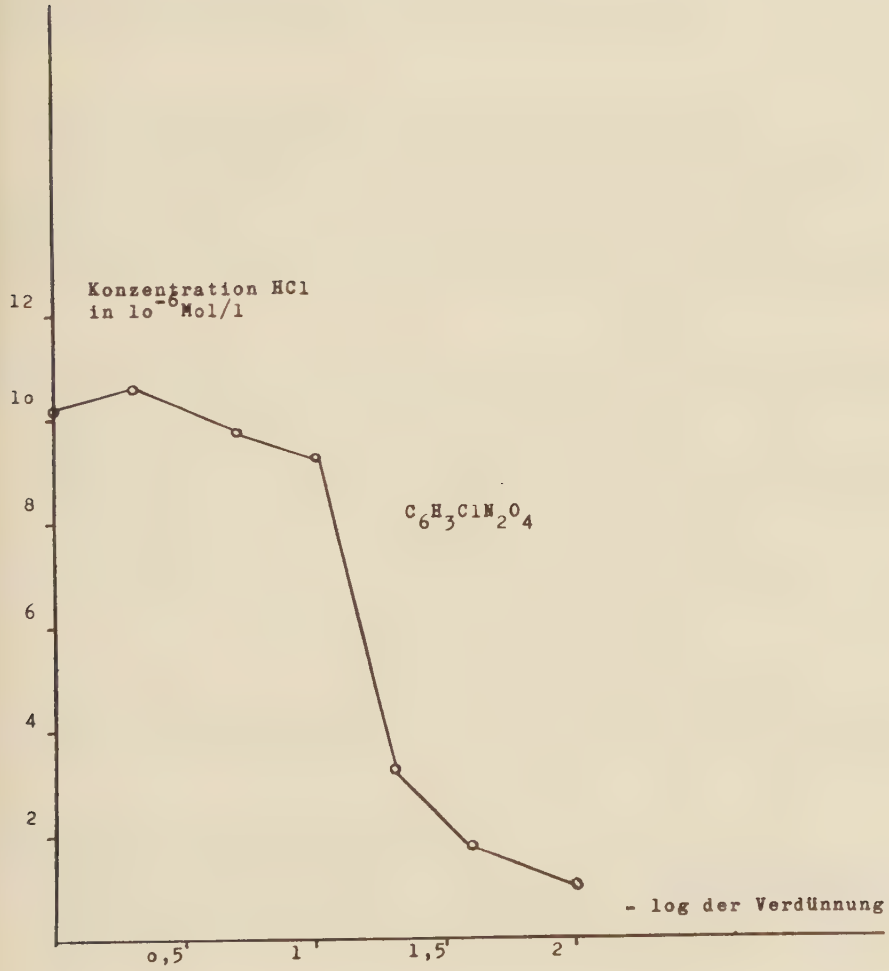


Abb. 6 : Strahlenwirkung auf Dinitrochlorbenzol in Abhängigkeit von der Konzentration der bestrahlten wässerigen Lösung.

Die Bestrahlung erfolgte in üblicher Weise wie bei den bereits besprochenen Substanzen. Die Versuchsresultate sind in Tabelle 5 dargestellt und in Abb. 5 graphisch wiedergegeben.

Auch hier besteht ein gesetzmässiger Verlauf der Strahlenhydrolyse. Mit der Strahlendosis erfolgt ein stetiger Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit, doch ist ein sicher linearer Anstieg mit der Röntgenstrahlendosis erst oberhalb von 6 800 r vorhanden. Unterhalb dieses Wertes ist die umgesetzte Menge wesentlich geringer. Dieser Kurvenverlauf entspricht einer zweigliederigen Reaktion vom Typ (vergl. Lit.) : $A \underset{(\rightsquigarrow)}{\rightleftarrows} B \rightarrow X$.

In analoger Weise zu den Versuchen mit Dichloraethan wurde auch hier die Abhängigkeit der Strahlenhydrolyse bei verschiedenen Konzentrationen geprüft. Die Substanz wurde als gesättigte Lösung und in den Verdünnungen von 1:2, 1:5, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100 der Bestrahlung unterworfen, indem jeweils genau 20 ccm mit 27 000 r bestrahlt wurden. Anschliessend erfolgte die Messung der spezifischen Leitfähigkeit in der üblichen Weise.

Die Resultate sind in Tabelle 5 angegeben und in Abb. 6 die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Konzentration graphisch dargestellt.

Leider konnten nirgends Angaben über die Löslichkeit des Dinitrochlorbenzols gefunden werden, und die Menge des verfügbaren Stoffes war zu klein, um diese selbst zu prüfen.

An Stelle des neg. Log. der Konzentration der bestrahlten Lösung wurde deshalb der neg. Log der Verdünnung aufgetragen. Wie aus der Tabelle und der Abbildung ersichtlich ist, besteht eine Konzentrationsunabhängigkeit bis zu einer Verdünnung von 1:10.

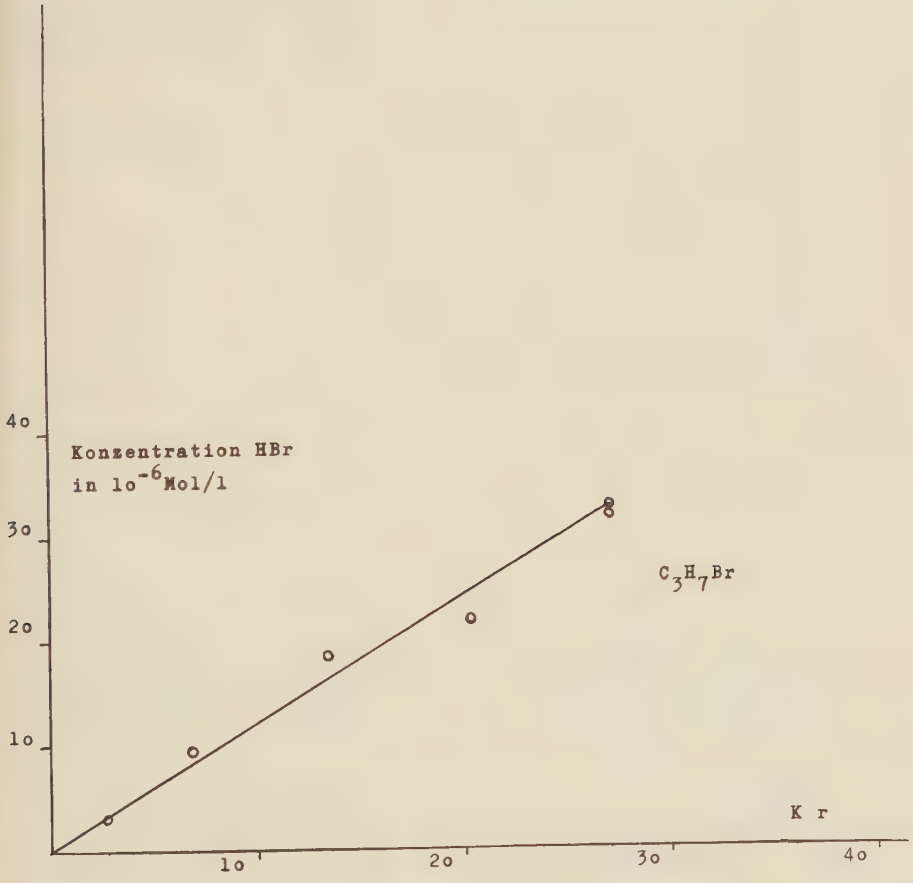


Abb. 7 : Bildung von Bromwasserstoff bei Bestrahlung von Propylbromid in wässeriger Lösung.

Tabelle 5 : Aenderung der spezifischen Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung von Dinitrochlorbenzol durch Einwirkung von Röntgenstrahlen.

Dosis in r approxim	spez. L. f. k. unbestr.	spez. L. f. k. bestr.	Differenz	Konz. HCl 10^{-6} Mol/1	HCl/Dosis 10^{-12} Mol/ccm.
2 700	1.531	1.675	0.144	0.37	0.137
2 700	1.769	1.905	0.136	0.35	0.129
6 800	1.75	2.51	0.76	2.0	0.29
6 800	1.568	2.3	0.822	2.16	0.31
13 500	1.75	3.53	1.78	4.68	0.34
13 500	1.585	3.21	1.63	4.28	0.31
20 300	2.3	4.93	2.63	6.92	0.34
20 300	1.769	4.309	2.54	6.6	0.32
27 000	1.75	5.40	3.65	9.6	0.35
27 000	1.769	5.64	3.88	10.2	0.37
41 000	1.34	7.06	5.72	15.0	0.36
				Mittel :	0.35

Tabelle 6 : Verdünnungsreihe des Dinitrochlorbenzols mit 27 000 r bestrahlt.

Verdünnung	spez. L. f. k. unbestr.	spez. L. f. k. bestr.	Differenz	Konz HCl 10^{-6} Mol/1
esättigt	1.75	5.4	3.65	9.6
esättigt	1.76	5.64	3.88	10.2
1:2	1.439	5.51	4.081	10.7
1:6	1.819	5.51	3.691	9.7
1:11	1.5	5.07	3.57	9.39
1:20	2.209	3.45	1.241	3.26
1:50	2.065	2.76	0.695	1.83
1:100	2.09	2.42	0.39	1.02

E. Die Strahlenhydrolyse von 2 - Brocymol.

Diese Substanz zeigte nur eine geringe spontane Hydrolyse, trennte sich dagegen beim Auswaschen schwer vom Wasser. Es wurde deshalb auf eine mehrmalige Reinigung verzichtet, und die Lösungen wurden bereits bei einem Widerstand von ungefähr 200 000 Ohm der Bestrahlung unterworfen.

Auch hier erfolgte das experimentelle Vorgehen analog den früher besprochenen Substanzen.

Die Resultate sind in Tabelle 7 zusammengefasst und in Abb. 5 graphisch dargestellt.

Die Verhältnisse sind ganz analog denjenigen bei Dinitrochlorbenzol. Auch hier zeigt sich bei kleinen Dosen ein viel geringerer Umsatz als bei grösseren Strahlenmengen. Wie Abb. 5 zeigt, ist der lineare Anstieg der spezifischen Leitfähigkeit und die Bildung von Bromwasserstoff erst oberhalb der Dosis von 6 800 r vorhanden. Das Verhältniss des pro Dosiseinheit gebildeten Bromwasserstoffes ist annähernd konstant, und zwar werden pro 1 r Röntgenstrahlen im Durchschnitt 0,6 10^{-12} Mol Bromwasserstoff pro ccm gebildet.

Tabelle 7 : Aenderung der spez. Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung von 2-Bromcymol durch Einwirkung von Röntgenstrahlen.

Dosis in r approxim	spez. L. f. k. unbestr.	spez. L. f. k. bestr.	Differenz	Konz. HBr 10^{-6} Mol/1	HBr/Dosis 10^{-12} Mol/ccm
2 700	1.559	2.938	0.379	0.99	0.36
6 800	2.458	3.94	1.482	3.9	0.57
6 800	1.77	3.418	1.648	4.33	0.63
13 500	1.77	4.93	3.16	8,31	0.61
13 500	2.569	5.749	3.18	8.36	0.61
20 300	4.751	9.251	4.5	11.84	0.58
20 300	2.38	7.09	4.71	12.39	0.61
27 000	2.555	9.251	6.696	17.62	0.65
27 000	1.77	8.62	6.85	18.02	0.67
33 800	4.751	12.55	7.799	20.52	0.60
33 800	2.38	10.95	8.57	22.55	0.66
41 000	2.55	13.0	10.441	27.05	0.66
				Mittel :	0.60

F. - Die Strahlenveränderung von Aceton.

In einer letzten Versuchsreihe wurde geprüft, ob auch andere Stoffe ausser den Halogenpräparaten den gleichen Gesetzen der Strahlenveränderung unterliegen. Zu diesem Zwecke wurde Aceton als 10 - und 20 - % ige Lösung so wie in reiner Form der Bestrahlung unterworfen.

Als Ausgangssubstanz diente käuflich reines Aceton. Die Lösungen hatten annähernd dieselbe spezifische Leitfähigkeit wie das Verdünnungswasser und waren sehr stabil.

1. - Die Strahlenwirkung auf die 10 - und 20 % ige Lösung.

Auch hier erfolgte das experimentelle Vorgehen in der üblichen Weise, indem jeweils 20 ccm der Lösung in steigenden Dosen der Bestrahlung unterworfen wurden.

Die Versuchsresultate sind in Tabelle 8 und 9 wiedergegeben und in Abb. 8 graphisch dargestellt. Wie aus den Resultaten ersichtlich ist, ergibt sich mit steigender Strahlendosis nur eine geringe Vergrösserung der spezifischen Leitfähigkeit, wobei der Anstieg jedoch deutlich linear verläuft. Der Strahleneffekt sowohl bei der 10 - wie bei der 20 - % igen Lösung ist annähernd derselbe. Welche Elektrolyte, die zur Vermehrung der Leitfähigkeit führen, dabei entstehe wurde bei der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. Doch scheinen die Endprodukte nach Untersuchungen von H. Fricke Kohlenstoffdioxyd und Wasser, also Kohlensäure und wahrscheinlich Essigsäure und Ameisensäure zu sein.

Tabelle 8 : Aenderung der spez. Leitfähigkeit einer 10 % igen Lösung von Aceton durch Einwirkung von Röntgenstrahlen.

Dosis in r approxim	spez. L. f. k. unbestr.	spez. L. f. k. bestr.	Differenz
2 700	1.112	1.274	0.162
6 [illegible]00	1.112	1.24	0.128
13 500	1.112	1.435	0.323
13 500	1.095	1.45	0.355
20 300	1.045	1.529	0.483
27 000	1.21	1.913	0.703
33 800	1.314	2.09	0.776
41 000	1.17	1.97	0.80

Tabelle 9 : Aenderung der spez. Leitfähigkeit einer 20 % igen Lösung von Aceton durch Einwirkung von Röntgenstrahlen.

Dosis in r approxim	spez. L. f. k. unbestr.	spez. L. f. k. bestr.	Differenz
2 700	1.104	1.17	0.066
6 800	1.104	1.29	0.086
13 500	1.104	1.38	0.276
20 300	1.104	1.575	0.471
27 000	1.061	1.586	0.525
27 000	1.039	1.625	0.586
33 800	1.061	1.865	0.804
41 000	1.061	1.926	0.866

2. - Die Strahlenwirkung auf reines Aceton.

Zur Untersuchung des Strahleneffektes von Aceton ohne wässeriges Dispersionsmittel wurde reines Aceton der Bestrahlung unterworfen. Der Gang der Untersuchung war dabei der Folgende : 5 ccm Aceton wurden 5 bezw. 10 und 15 Minuten bestrahlt, anschliessend mit 45 ccm Wasser, dessen spezifische Leitfähigkeit bekannt war, verdünnt und die spezifische Leitfähigkeit der Lösung bestimmt. Die Differenz zwischen der Lösung und des Verdünnungswassers konnte als der Strahleneffekt betrachtet werden.

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Trockenbestrahlung von Aceton wiedergegeben und in Abb. 8 graphisch dargestellt. Der Effekt entspricht ungefähr demjenigen der Lösungen. Nach diesem Ergebnis ist es zweifelhaft, ob das Aceton nicht eine Spur Wasser enthalten hat. Zeigten doch alle bisher ausgeführten Untersuchungen reiner Substanzen über Strahlenhydrolyse entweder überhaupt keinen Effekt, oder dieser war wesentlich geringer als der der Lösungen. Zur genaueren Abklärung müssten weitere Untersuchungen ausgeführt werden.

Tabelle 10 : Aenderung der spezifischen Leitfähigkeit von reinem Aceton unter Einwirkung von Röntgenstrahlen.

Dosis in r approxim	spez. L. f. k. unbestr.	spez. L. f. k. bestr.	Differenz
13 500	1. 231	1. 55	0. 319
27 000	1. 231	1. 79	0. 559
41 000	1. 231	2. 158	0. 927

ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, an Hand von einfachen Halogenverbindungen so wie von Aceton die früher gefundenen Gesetzmässigkeiten der Röntgenstrahlenwirkung zu prüfen und zu verifizieren. Besonders war die Frage nach der Konzentrationsabhängigkeit der Strahlenreaktion zu untersuchen. Es wurden wässerige Lösungen von Dichloraethan, Hexachloraethan, Propylbromid, Dinitrochlorbenzol, 2 - Bromcymol und Aceton verschiedener Konzentration steigenden Röntgenstrahlendosen ausgesetzt und das Ausmass der Strahlenwirkung durch die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit gemessen.

Aus den vorstehenden Untersuchungen lassen sich folgende Gesetzmässigkeiten ableiten :

a) Die untersuchten Halogenverbindungen : Dichloraethan, Hexachloraethan, Propylbromid, Dinitrochlorbenzol, 2-Bromcymol werden durch Röntgenstrahlen in wässeriger Lösung hydrolysiert unter Bildung von Halogenwasserstoff. Bei genügend hohen Strahlendosen kann derselbe durch Fällung mit Silbernitrat nachgewiesen werden.

b) Unter Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Aceton erfolgt ebenfalls eine Reaktion, wobei wahrscheinlich Kohlendioxyd und Wasser (H_2CO_3) und organische Säuren entstehen.

c) Die Menge des gebildeten Halogenwasserstoffes steigt mit zunehmender Strahlendosis an, wobei der Anstieg bei den aliphatischen Verbindungen wie Dichloraethan, Hexachloraethan und Propylbromid annähernd proportional der Strahlendosis verläuft, während beim Dinitrochlorbenzol und 2-Bromcymol ein sicher linearer Anstieg erst oberhalb etwa 7 000 r vorhanden ist. Unterhalb dieses Wertes ist die umgesetzte Menge wesentlich geringer. Die Menge des gebildeten Halogenwasserstoffes ist äusserst gering; der pro ccm entstehende Halogenwasserstoff ist von der Grössenordnung von ungefähr 10^{-12} Mol.

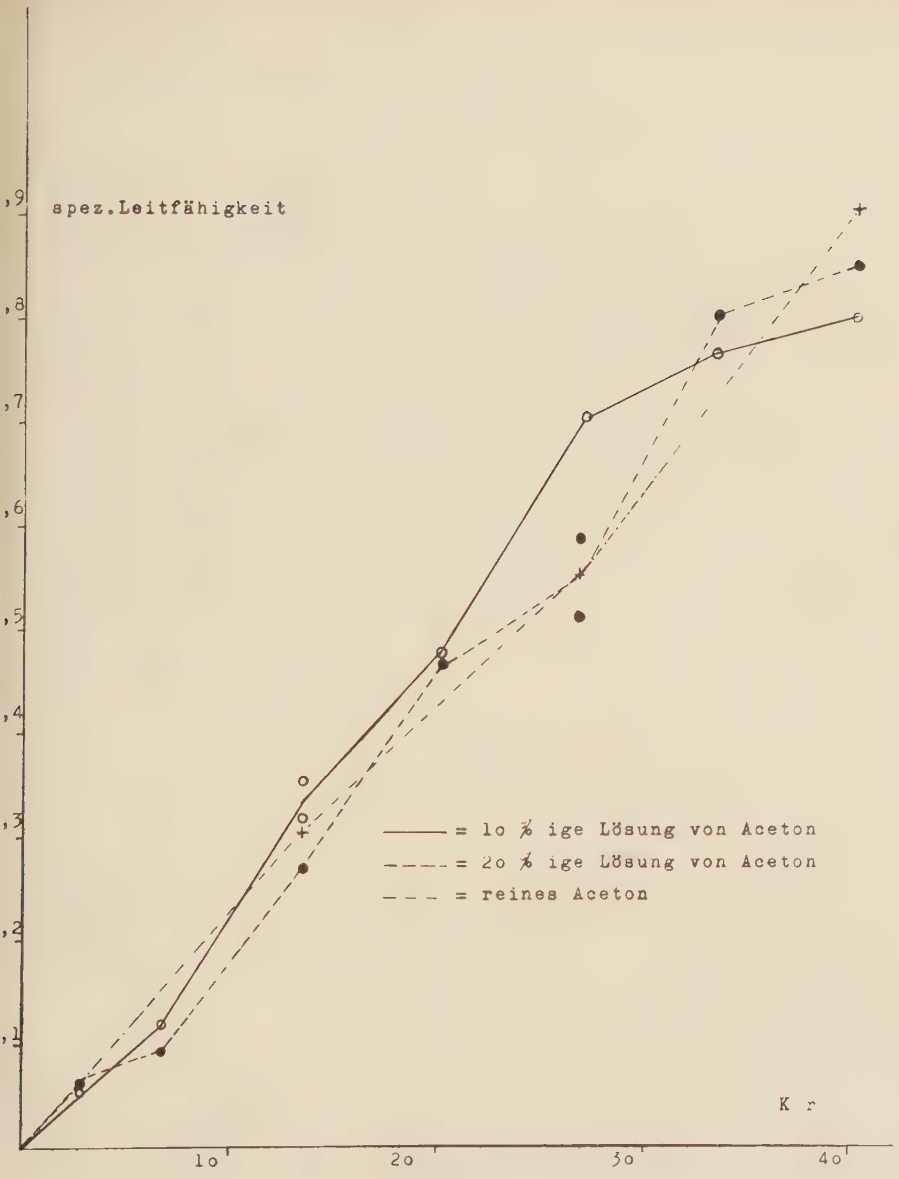
Die Strahlenhydrolyse des Dichloraethans ist ungefähr 16 Mal grösser als diegenige des Hexachloraethans. Es ist dies mit der Strahlenwirkung auf Dichlorbenzol und Hexachlorbenzol zu vergleichen, wo bei deutlicher Strahlenhydrolyse des Dichlorbenzols keine sichere Hydrolyse des Hexachlorbenzols eintrat.

Es scheint deshalb an der Bildung des Halogenwasserstoffes bei Halogenaethanverbindungen neben dem Halogenatom auch das Wasserstoffatom wesentlich mitbeteiligt zu sein.

d) Die weitgehende Konzentrationsunabhängigkeit der Strahlenhydrolyse wird für Dichloraethan und Dinitrochlorbenzol bestätigt, indem beim Dichloraethan eine Konzentrationsunabhängigkeit bis mindestens zu einer Lösung von $9.0\ 10^{-3}$ Mol/1 und bei Dinitrochlorbenzol bis zu einer Verdünnung von 1:10 besteht.

e) Die Strahlenwirkung auf Aceton ist äusserst gering, scheint aber denselben Gesetzen wie die der Halogenverbindungen zu folgen. Auch hier besteht eine Konzentrationsunabhängigkeit. Entgegen der Erwartung weist das käuflich reine Aceton eine Strahlenänderung auf, die ungefähr der der Lösungen entspricht, was aber sehr wahrscheinlich auf noch enthaltene Wasserspuren zurückzuführen ist. Zur sicheren Abklärung sind weitere Untersuchungen nötig.

f) Die Anlagerung von Halogen an ein nicht im Benzolring gebundenes C-Atom in einer aromatischen Verbindung (Br-Cymol) ändert dessen Abspaltbarkeit durch Strahlungen nicht.



. 8 : Zunahme der spez. Leitfähigkeit bei Bestrahlung von Aceton in 10 %iger, %iger wässeriger Lösung und in reiner Form.

LITERATURVERZEICHNIS

1. Estermann K. : Diss. Bern (1945)
2. Feller R. und Minder W. : Radiol. Clin. 17. 156 (1948)
3. Fricke H. und Morse St. : Americ. J. Röntg. 18. 426 (1927)
   Americ. J. Röntg. 18. 430 (1927)
4. Fricke H., Hart E. J., Smith H. P. : J. chem. Physics 6 229 (1938)
5. Kohlrausch F. : Lehrbuch der prakt. Physik. G. Teubner.
6. Lamerton F. L. : Brit. J. Rad. 27. 136 (1940)
7. Liechti A., Minder W., Wegmüller F. : Radiol. Clin. 14. 167 (1945)
8. Minder H. u. Minder W. : Radiol. Clin. 18. 108 (1949)
9. Minder W. : Radiol. Clin. 16. 73 (1947)
10. Minder W. u. Liechti A. : Erper. 2. 410 (1946)
11. Mullis A. Minder W. Liechti A. u. Wegmüller F. : Radiol. Clin. 15. 295 (1946)
12. Risse O. : Ergebn. Physiol. 30. 245 (1930)
13. Ritter H. : Diss. Bern (1945)
14. Wegmüller F. : Diss. Phil. II (1945).